

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-068451

(43)Date of publication of application : 25.03.1991

(51)Int.Cl.

B01J 23/89
B01D 53/36

(21)Application number : 01-206485

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 09.08.1989

(72)Inventor : MATSUMOTO SHINICHI
KIMURA MAREO
OZAWA MASAKUNI

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the exhaust gas purifying ability of a catalyst by coating a refractory carrier with a slurry contg. powder of a perovskite type double oxide and refractory powder supporting a noble metal and by drying and calcining the carrier to form the catalyst.

CONSTITUTION: Citric acid is added to an aq. soln. contg. compds. of the constituent elements of a perovskite type double oxide to prepare a uniform aq. soln. This aq. soln. is evaporated to dryness and calcined to form powder of the perovskite type double oxide. An aq. slurry contg. the oxide powder and refractory powder (other than the oxide powder) supporting a noble metal is prepd. and a refractory carrier is coated with the slurry, dried and calcined to produce a catalyst for purification of exhaust gas. The pref. amt. (mol) of the citric acid added is about 1.0-1.2 times the amt. of the perovskite type double oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 03-68451

(4) A production method of a catalyst for exhaust gas treatment, comprising steps of

at first preparing a refractory powder having a perovskite type composite oxide layer at least on the surface by producing a uniform aqueous solution by adding citric acid to an aqueous solution containing compounds of the respective elements composing a perovskite type composite oxide; immersing a refractory powder (except the perovskite type composite oxide powder) with the aqueous solution; and drying and firing the refractory powder immersed with the aqueous solution:

next producing a slurry containing the obtained refractory powder;

successively, forming a refractory powder layer on a refractory carrier by applying the slurry to a refractory carrier, drying and firing the resulting refractory carrier; and

finally depositing a noble metal on the refractory powder layer.

The refractory powder is preferably alumina, silica, and those defined by the following formula $AB'O_3$, $LnAlO_3$, or $Ln_3B'_2O_7$ wherein A denotes an alkaline earth metal; B' denotes Ti, Zr, or Hf; Ln denotes one or more kinds of rare earth metals.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-68451

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月25日

B 01 J 23/89
B 01 D 53/36

A 8017-4G
1 0 4 A 8616-4D

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 排気浄化用触媒の製造方法

⑯ 特 願 平1-206485

⑰ 出 願 平1(1989)8月9日

⑱ 発 明 者 松 本 伸 一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 木 村 希 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑱ 発 明 者 小 澤 正 邦 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
所
⑳ 代 理 人 弁理士 尊 優 美 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

排気浄化用触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素の化合物を含む水溶液にクエン酸を添加して均一な水溶液となし、該水溶液を蒸発・乾固した後焼成してペロブスカイト型複合酸化物粉末を調製し、次いで該粉末と貴金属を担持した耐火性粉末(ペロブスカイト型複合酸化物粉末を除く)とを含むスラリーを調製し、次いで該スラリーを耐火性担体上に塗布し乾燥後焼成してなることを特徴とする排気浄化用触媒の製造方法。
- (2) ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素の化合物を含む水溶液にクエン酸を添加して均一な水溶液となし、該水溶液を蒸発・乾固した後焼成してペロブスカイト型複合酸化物粉末を調製し、次いで該粉末と耐火性粉末(ペロブスカイト型複合酸化物粉末を除く)

とを含むスラリーを調製し、次いで該スラリーを耐火性担体上に塗布し乾燥後焼成して該耐火性担体上に混合粉末層を形成し、次いで該混合粉末層に貴金属を担持することを特徴とする排気浄化用触媒の製造方法。

- (3) ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素の化合物を含む水溶液にクエン酸を添加して均一な水溶液となし、該水溶液を貴金属を担持した耐火性粉末(ペロブスカイト型複合酸化物粉末を除く)に含浸させ、乾燥後焼成して少なくとも表面にペロブスカイト型複合酸化物層を形成し且つ貴金属を担持した耐火性粉末を調製し、次いで該耐火性粉末を含むスラリーを調製し、次いで該スラリーを耐火性担体上に塗布し乾燥後焼成してなることを特徴とする排気浄化用触媒の製造方法。

- (4) ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素の化合物を含む水溶液にクエン酸を添加して均一な水溶液となし該水溶液を耐火性粉末(ペロブスカイト型複合酸化物粉末を除く)

に含浸させ、乾燥後焼成して少なくとも表面にペロブスカイト型複合酸化物層を形成した耐火性粉末を調製し、次いで該耐火性粉末を含むスラリーを調製し、次いで該スラリーを耐火性担体上に塗布し乾燥後焼成して該耐火性担体上に該耐火性粉末層を形成し、次いで該耐火性粉末層に貴金属を担持することを特徴とする排気浄化用触媒の製造方法。

▲ 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は排気浄化用触媒の製造方法、更に詳しくはペロブスカイト型複合酸化物を使用した優れた浄化性能を有する排気浄化用触媒の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

希土類元素、それ以外の他の遷移元素、アルカリ土類元素などで構成されるペロブスカイト型複合酸化物は、耐熱性が高く、安価であり、又、自動車などの排気中の有害成分に対する触媒活性を有することから、排気浄化用触媒とし

ての用途が提案されている。

例えば、特開昭59-87046号公報には、一般式 $\text{La} \frac{1-x}{2} \text{Sr} \frac{1+x}{2} \text{Co}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_3$ (MeはFe, Mn, Cr, V, Tiから選ぶ一種の元素, $0 < x < 1$) で表わされるペロブスカイト型複合酸化物からなる排気浄化用触媒が開示されている。

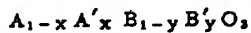
特開昭60-82138号公報には、一般式 $\text{La} \frac{1-x}{2} \text{Sr} \frac{1+x}{2} \text{Co}_{1-x} \text{O}_3$ (MeはFe, Mn, Cr, V, Tiから選ぶ一種の元素, $0 < x < 1$) で表わされるペロブスカイト型複合酸化物を触媒成分として用いる担持型触媒において、溶射による担持を行なう排気浄化用触媒が開示されている。

又、排気浄化性能を更に向上させるため、ペロブスカイト型複合酸化物に、パラジウム、白金、ロジウムなどの貴金属を担持した排気浄化触媒も提案されている。

例えば特開昭62-282642号公報には、触媒成分として少なくともPdを含む排気浄化用触媒において、前記Pdがペロブスカイト型複合酸

化物又は該複合酸化物と同等物として担持されている排気浄化用触媒が開示されている。

特開昭63-302950号公報には、モノリス担体基材表面に、次の一般式：



(式中のAは希土類金属、A'はCe, Pr, Sm, Eu, Sc, Bi, Pd, Ca, Sr及びBaからなる群から選ばれた1種の金属、BはFe, Zn, Sm, Mg, Co, Ni, Ti, Nb, V, Cu及びMnからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属、B'はPt, Rh, Pd, Ru及びIrからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を示す)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物及び次の一般式：



(式中のCは希土類金属、C'はSr又はBa、DはTi又はVを示す)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物からなる群より選ばれた少なくとも1種のペロブスカイト型複合酸化物の粉末と、活性アルミナ及び希土類金属酸化物粉

末とよりなるコート層を担持すると共に、触媒活性成分である白金、ロジウム及びパラジウムからなる少なくとも1種の金属又はその酸化物を担持した排気浄化用触媒が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記特開昭59-87046号公報、同60-82138号公報、同62-282642号公報及び同63-302950号公報に開示された排気浄化用触媒は、いずれも800℃以下の温度で使用することを目的とするものである。自動車に用いる排気浄化用触媒においては900℃以上の高温域で連続使用する場合も生ずるが、上記従来技術における排気浄化用触媒はこのような条件下での耐久性に乏しく、浄化性能が低下し易い。すなわち、一般にペロブスカイト型複合酸化物は900℃以上でシンタリングを生じ、有効表面積が減少して触媒活性が低下する。又、ペロブスカイト型複合酸化物はアルミナ、チタニア等からなる耐火性担体に担持して用いるかこれらの耐火性粉末と共存させると900℃以上で上記

担体又は粉末と固相反応を起し、ペロブスカイト型構造が維持できず、触媒活性は著しく低下する。更に、ペロブスカイト型複合酸化物のみの触媒ではNO_x浄化性能が劣り、三元触媒として実用に供することはできない。それ故、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法を工夫して上記不具合の生じ難いものを得るか、及び／又はペロブスカイト型複合酸化物の使用態様を工夫して三元触媒としても使用できるものとすることが望まれていたが、従来技術によってはこのような排気浄化用触媒を得ることはできなかった。

本発明は上記従来技術における問題点を解決するためのものであり、その目的とするところは900℃以上の高温域においても十分な浄化性能を有し、耐久性に優れたペロブスカイト型複合酸化物を含む排気浄化用触媒を容易に得ることができる製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、第一の本発明は、ペロブスカイト

第三の本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素の化合物を含む水溶液にクエン酸を添加して均一な水溶液となし該水溶液を貴金属を担持した耐火性粉末（ペロブスカイト型複合酸化物粉末を除く）に含浸させ、乾燥後焼成して少なくとも表面にペロブスカイト型複合酸化物層を形成し且つ貴金属を担持した耐火性粉末を調製し、次いで該耐火性粉末を含むスラリーを調製し、次いで該スラリーを耐火性担体上に塗布し乾燥後焼成してなることを特徴とする排気浄化用触媒の製造方法である。

第四の本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素の化合物を含む水溶液にクエン酸を添加して均一な水溶液となし、該水溶液を耐火性粉末（ペロブスカイト型複合酸化物粉末を除く）に含浸させ、乾燥後焼成して少なくとも表面にペロブスカイト型複合酸化物層を形成した耐火性粉末を調製し、次いで該耐火性粉末を含むスラリーを調製し、次いで該スラリーを耐火性担体上に塗布し乾燥後焼成して該耐

火性担体上に該耐火性粉末層を形成し、次いで該耐火性粉末層に貴金属を担持することを特徴とする排気浄化用触媒の製造方法である。

第二の本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素の化合物を含む水溶液にクエン酸を添加して均一な水溶液となし、該水溶液を蒸発・乾固した後焼成してペロブスカイト型複合酸化物粉末を調製し、次いで該粉末と耐火性粉末（ペロブスカイト型複合酸化物粉末を除く）とを含むスラリーを調製し、次いで該スラリーを耐火性担体上に塗布し乾燥後焼成して該耐火性担体上に混合粉末層を形成し、次いで該混合粉末層に貴金属を担持することを特徴とする排気浄化用触媒の製造方法である。

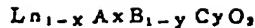
火性担体上に該耐火性粉末層を形成し、次いで該耐火性粉末層に貴金属を担持することを特徴とする排気浄化用触媒の製造方法である。

本発明においては、ペロブスカイト型複合酸化物を調製する際にクエン酸を添加することが最大の特徴である。

クエン酸の添加比率は得られるペロブスカイト型複合酸化物に対してモル比で1.0～1.2倍が好ましい。添加比率が上記下限値未満であると十分に均一な組成のペロブスカイト型複合酸化物が得られない。又、添加比率が上記上限値を超えると焼成が困難となるなどの不具合が生ずる。

ペロブスカイト型複合酸化物を構成する各元素の化合物としては、例えば硝酸塩などの水溶性塩が好ましいが、クエン酸を添加した場合に全体が均一溶液となるものであれば使用することができる。

ペロブスカイト型複合酸化物（貴金属を含む）としては下記一般式：



(式中、Ln は希土類元素を表わし、A はアルカリ土類元素を表わし、B は Ln 及び C 以外の遷移元素の 1 種又は 2 種以上を表わし、C は貴金属の 1 種又は 2 種以上を表わし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である)で表わされるものが好ましい。

耐火性粉末としてはアルミナ、シリカ、一般式 $AB'O_3$ 、 $LnAlO_3$ 、又は $Ln_2B'_2O_7$ 、(式中、A はアルカリ土類元素を表わし、B' は Ti, Zr 又は Hf を表わし、Ln は希土類元素の 1 種又は 2 種以上を表わす)で表わされるものが好ましい。

貴金属としては例えば Pd, Rh, Pt, Ru, Ir が挙げられ、これらのうちの 1 種又は 2 種以上を担持するとよい。

ペロブスカイト型複合酸化物と耐火性粉末との混合比、貴金属の担持量、スラリー濃度、焼成条件等の諸条件は適宜選択する。

耐火性担体は例えばコージュライトなどのセラミックス担体又はステンレススチールなどの耐熱性金属担体であってよい。その大きさや

形状は適宜選択する。形状としては例えばペレット状又はモノリス状が挙げられる。モノリス状の耐火性担体が実用上都合がよい。

〔作用〕

ペロブスカイト型複合酸化物を調製する際に、原料化合物の水溶液中にクエン酸を添加するので、水溶液が酸性となり、各原料化合物が安定化される。このため、例えば空気中の二酸化炭素を吸収することによる炭酸塩の混入などの不具合を防止することができ、均一な組成で且つ微粒子状のペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。

〔実施例〕

以下の実施例及び比較例において本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

<基本操作 1>

1. ペロブスカイト型複合酸化物の調製

- (1) 各構成元素の水溶性塩(硝酸塩など)の水溶液にクエン酸を添加し溶解する。

スラリーを空気流で吹き払い、乾燥後焼成する。

- (3) Ⅰで耐火性粉末に貴金属を担持しない場合には、次いで耐火性担体を貴金属溶液に浸漬して、その表面の混合粉末層に貴金属を担持させる。

<基本操作 2>

1. 耐火性粉末上へのペロブスカイト型複合酸化物の調製

- (1) 耐火性粉末に、基本操作 1 の Ⅰ-(1)の溶液を含浸させる。
- (2) 基本操作 1 の Ⅰ-(2)と同じ。
- (3) 基本操作 1 の Ⅰ-(3)と同じ。

Ⅱ. 耐火性粉末への貴金属担持(貴金属担持は下記Ⅱの Ⅰ程で行ってもよい)

- (1) 基本操作 1 の Ⅱ-(1)と同じ。
- (2) 基本操作 1 の Ⅱ-(2)と同じ。

Ⅲ. 耐火性担体への塗布

- (1) 基本操作 1 の Ⅲ-(1)と同じ。
- (2) 基本操作 1 の Ⅲ-(2)と同じ。

- (2) 上記混合液をエバポレータにより蒸発・乾固し、次いで真空乾燥する。

- (3) 800℃で空気中で焼成し、ペロブスカイト型複合酸化物粉末を調製する。

なお、(1)の工程については、各構成元素のアルコキシド化合物を加水分解した溶液にクエン酸を添加し均一に溶解してもよい。

Ⅱ. 耐火性粉末への貴金属担持(貴金属担持は下記Ⅱの工程で行ってもよい)

- (1) アルミナ、 $SrZrO_3$ 等の耐火性粉末に貴金属溶液を含浸させる。
- (2) 上記粉末を乾燥し、場合によっては焼成して貴金属を担持させる。

Ⅲ. 耐火性担体への塗布

- (1) Ⅰ及びⅡで調製した各粉末と水、ジルコニアゾル等のバインダーとを混合し、粘度 200~300 cps のスラリーを調製する。
- (2) 耐火性担体(例えばコージュライト質セラミックス又は耐熱性金属からなるハニカム担体)にスラリーを流し込み、余部のス

(3) 基本操作 1 のⅡ-(3)と同じ。

実施例 1

- (1) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 390 g、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 21 g、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 242 g、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 114 g 及び $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 23 g を純水 1 l に溶解する。
- (2) クエン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 504 g を純水 1 l に溶解する。
- (3) (1)の溶液と(2)の溶液とを混合し、スターラで攪拌する。
- (4) エバポレータに混合溶液を入れ、60~80℃の水浴中で蒸発・乾固する。
- (5) 固形物を真空乾燥器に移し、約70℃で12時間真空乾燥する。
- (6) これを大気中で300℃で3時間仮焼する。
- (7) 仮焼物を更にらいかい機で粉砕し混合する。
- (8) これを大気中で800℃で10時間焼成して、平均粒径 5 μm の $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.3}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$ の組成比を有する粉末 A を得た。
- (9) 市販の SrZrO_3 粉末 (表面積 18 m^2/g 、平

した。

- (2) 0.5 重量%硝酸パラジウム水溶液にアンモニア水を加えて pH 8~10 に調整する。
- (3) 実施例 1 の 1~(2)、(3)と同様の工程でハニカム担体上に、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.3}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$ 層を形成した SrZrO_3 粉末を塗布した。
- (4) ハニカム担体を(2)の溶液に含浸させ、塗布層に Pd を 0.5 重量%担持した。
- (5) このハニカム担体を 300℃で2時間乾燥し、650℃で8時間焼成して実施例 2 の触媒 2 A を得た。

実施例 3

実施例 1 と同様の方法で以下の組成比を有するペロブスカイト型複合酸化物粉末を調製した。貴金属塩は $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ 及び RuCl_3 を用いた。

- B : $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Pd}_{0.08}\text{Rh}_{0.02}\text{O}_3$
 C : $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Pd}_{0.08}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_3$
 D : $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Pd}_{0.08}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$
 E : $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$

均粒径 7 μm) に 0.5 重量%硝酸パラジウム溶液を含浸させた。

- (10) 上記粉末を大気中で110℃で10時間乾燥し、次いで600℃で3時間焼成して、Pd を 0.5 重量%含有する SrZrO_3 粉末を得た。
- (11) 上記(8)と(10)で得た粉末を1対1の重量比で混合し、らいかい機で混合粉砕する。
- (12) (11)で得た混合粉末100重量部、固形分10重量%のジルコニアゾル70重量部及び水100重量部を混合してスラリーを調製する。
- (13) 市販のコージュライト質ハニカム担体(400セル/インチ²)に(12)のスラリーを流し込み、余分のスラリーを空気流で吹き払い、300℃で2時間乾燥し、650℃で8時間焼成して実施例 1 の触媒 1 A を得た。

実施例 2

- (1) 実施例 1 と同様の混合溶液 1~(3)を SrZrO_3 粉末に含浸させ、1~(5)~(8)と同様の工程で SrZrO_3 粉末上に実施例 1 と同様の組成比を有するペロブスカイト型複合酸化物層を形成

又、耐火性粉末としては 4 重量%の La_2O_3 及び 30 重量%の CeO_2 を含む活性アルミナ粉末を用いた。そして以下の如く貴金属を担持した。

- B' : 0.2 重量% Pt
 C' : 0.02 重量% Rh
 D' : 0.5 重量% Pd、0.2 重量% Rh
 E' : 0.2 重量% Pt、0.02 重量% Rh

上記 B~E の粉末と B'~E' の粉末とを組合せて用い、実施例 1 と同様にハニカム担体上に塗布して実施例 2 の触媒 1 B~1 E を得た。

実施例 4

実施例 2 と同様の操作で、実施例 3 と同様のペロブスカイト型複合酸化物からなる層を表面に形成した実施例 3 と同様のアルミナ粉末(但し、貴金属は担持せず)をハニカム担体に塗布した。次いで実施例 3 と同様の貴金属担持量となるように、それぞれの貴金属水溶液にハニカム担体を含浸させて実施例 4 の触媒 2 B~2 E を調製した。

比較例 1

実施例1と同様のハニカム担体に、貴金属を含まないペロブスカイト型複合酸化物粉末 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ を塗布した触媒1a及び、実施例1と同様のハニカム担体に実施例3の La_2O_3 、 CeO_2 含有アルミナを塗布し、Pdを0.5重量%、Rhを0.02重量%担持した触媒1bを調製した。

比較例2

実施例1-(1)と同一組成の溶液1ℓに10重量%のアンモニア水を加えて中和し、共沈酸化物を得た後それを水洗し次いで戸過後乾燥し、800℃で10時間焼成してペロブスカイト型複合酸化物を得た。以下、実施例1と同様にして触媒1cを得た。

<性能比較試験1>

実施例1～4の触媒1A～1E及び2A～2E、並びに比較例1～2の触媒1a～1cをコンバータに装填し、下記組成のリッチガスとリーンガスを5分間隔で切り換えて、900℃で30分、750℃で30分のサイクルを50回繰り返して

耐久した触媒を、同様のガスを用いて2秒間隔でガスを切り替えながら、昇温試験を行った。

リッチガス		リーンガス	
CO	4.7 %	O ₂	0.7 %
O ₂	0.65 %	NO	4.65 %
NO	0.12 %	H ₂	0.12 %
H ₂	0.25 %	C ₂ H ₆	0.25 %
C ₂ H ₆	0.16 %	CO ₂	0.16 %
CO ₂	1.0 %	H ₂ O	1.0 %
H ₂ O	3 %		3 %

結果をHC、CO及びNO_xの各成分が50%の浄化率を示す温度として下記第1表に示す。

第1表 50%の浄化率を示す温度(℃)

触 媒		H C	C O	N O _x
実 施 例 の 触 媒	1 A	2 2 5	2 1 2	2 2 5
	1 B	2 2 3	2 1 2	2 2 4
	1 C	2 2 6	2 1 5	2 2 1
	1 D	2 2 3	2 1 3	2 2 2
	1 E	2 2 0	2 1 1	2 2 4
	2 A	2 1 9	2 1 0	2 2 1
	2 B	2 2 0	2 1 2	2 1 9
	2 C	2 2 0	2 1 0	2 1 5
	2 D	2 2 1	2 1 5	2 2 0
	2 E	2 2 0	2 1 3	2 2 1
比 較 例 の 触 媒	1 a	2 4 1	2 3 2	3 4 7
	1 b	2 4 0	2 4 5	2 5 1
	1 c	2 3 5	2 3 1	2 4 5

<性能比較試験2>

触媒2A及び1aの仕様で1.7ℓの容量の触媒を金属製容器に押入れたコンバータを、2ℓ

のエンジンの排気系に取り付け、触媒入ガス温度850℃、床温度900℃で200時間耐久試験後、同エンジンで触媒入ガス温度400℃でHC、CO及びNO_xの浄化率を測定した。結果を下記第2表に示す。

第2表 HC、CO及びNO_xの浄化率(%)

触 媒	HC	CO	NO _x
2 A	82	85	83
1 a	67	73	44
1 b	75	78	79

<性能比較試験3>

実施例1と比較例2のペロブスカイト型複合酸化物を空気中で800℃で10時間酸化処理した後、X線回折を行い、又その表面積を測定することにより均一性を評価した。結果を下記第3表に示す。

第3表 均一性の評価結果

ペロブスカイト型 複合酸化物	X線回折	表面積 ² (m^2/g)
実施例1	ペロブスカイト単相	105
比較例2	一部 $SrCO_3$ 未知ピーク	57

・数値が大きいのは微粒子状のペロブスカイト相が生成している証拠である。

前記第1表より、実施例の触媒は比較例の触媒に比べて50%の浄化率を示す温度が低いことが判る。又、前記第2表から明らかな如く、実施例の触媒は比較例の触媒よりもHC、CO及びNO_xの浄化率が高い。これらの理由は第3表のように、本発明の方法ではペロブスカイト型複合酸化物の調製時にクエン酸を使用するため微粒子状で且つ均一な組成のものが得られることによる。

更に本発明の方法においては、ペロブスカイト型複合酸化物と耐火性粉末とを組合せて使用

ーン側ではペロブスカイト型複合酸化物粉末はシンタリングを起し、析出していた固溶Pdは再び固溶し、これは活性低下の原因となる。しかし、シンタリングを起していた析出Pdは再分散するのでこれは活性増大の原因となる。総合的にみると、ペロブスカイト型複合酸化物粉末にPdを担持した触媒はリッチ側の方が活性が高い傾向がある。第1図(j)~(i)はペロブスカイト型複合酸化物粉末とそれ以外の耐火性粉末とを組合せて使用し、これらにPdを担持した触媒の例であり、本発明の方法によって得られる触媒に相当する。本発明の方法ではクエン酸を使用するので得られるペロブスカイト型複合酸化物は均一且つ微粒子状である。又、遠する耐火性粉末と併用されているので、リッチ側及びリーン側の両方でシンタリングを起さない。更に、リッチ側では析出Pdが、リーン側では再分散Pdが各々活性を向上させるので、リッチ側及びリーン側の両方で高活性なものとなる。(発明の効果)

し、これらの片方又は両方に貴金属を担持するため、リッチ側及びリーン側の両方の雰囲気において優れた浄化性能を示す。これを第1図により説明する。

第1図は貴金属としてPdを使用した場合の各種排気浄化用触媒の雰囲気の変化による性状変化を示す。第1図(a)~(c)は耐火性粉末としてアルミナを用いてアルミナにPdを担持した触媒の例である。新品(a)のとき分散していたPdはリッチ側ではシンタリングを起し、リーン側では再分散する。それ故、この触媒はリーン側では活性が高いが、リッチ側では活性が低い。第1図(d)~(f)はペロブスカイト型複合酸化物粉末にPdを担持した触媒の例である。新品(d)のときはPdの一部は析出し、他はペロブスカイト型複合酸化物粉末中に固溶している。そして、リッチ側ではペロブスカイト型複合酸化物粉末及び析出Pdはシンタリングを起し、これは活性低下の原因となる。しかし、固溶Pdは析出するのでこれは活性増大の原因となる。又、リ

本発明の排気浄化用触媒の製造方法は上述の如き構成を有するため、本発明の方法によって得られる触媒は以下のような種々の効果を奏する。

ペロブスカイト型複合酸化物は組成が均一で安定であり、且つ微粒子状であって表面積が大きく、これにより触媒の耐久性及び活性が向上する。

又、貴金属含有ペロブスカイト型複合酸化物粉末は、排気雰囲気がリッチ側の場合、分解して高分散性の貴金属を析出させ、高活性となる。リーン側では貴金属がペロブスカイト型複合酸化物粉末中に固溶する。この繰返しによりペロブスカイト型複合酸化物粉末及びそれに含有されている貴金属の粒成長を防止できる。更に、耐火性粉末に担持された貴金属はリッチ側でシンタリングを起し、リーン側で再分散し、これによりリーン側での活性向上に寄与する。それ故、本発明の方法で得られる排気浄化用触媒はリッチ側及びリーン側の両方で高活性であり、

且つ耐久性に優れている。特に貴金属としてPdを使用する場合にはPdはリーン側でPdOとなり高分散化されるという特色を生かすことができるので実用上の利点がある。

4. 図面の簡単な説明

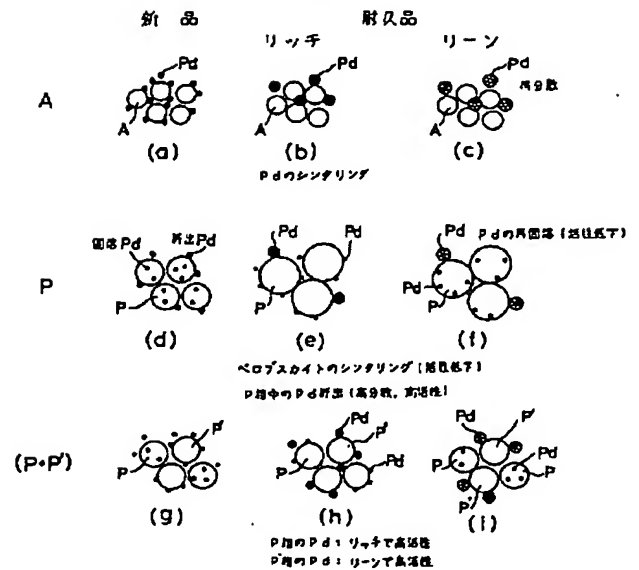
第1図は貴金属としてPdを使用した場合の各種排気浄化用触媒の雰囲気の変化による性状変化を示す説明図である。

特許出願人 トヨタ自動車株式会社
同 株式会社 豊田中央研究所

代理人 弁理士 専 優 美
(ほか2名)

第1図

Pdの状態



A: Al_2O_3
P: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$
P: SrZrO_3